

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-273310

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

C01B 33/02  
C30B 15/00  
C30B 29/06

(21)Application number : 09-078412

(71)Applicant : MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 28.03.1997

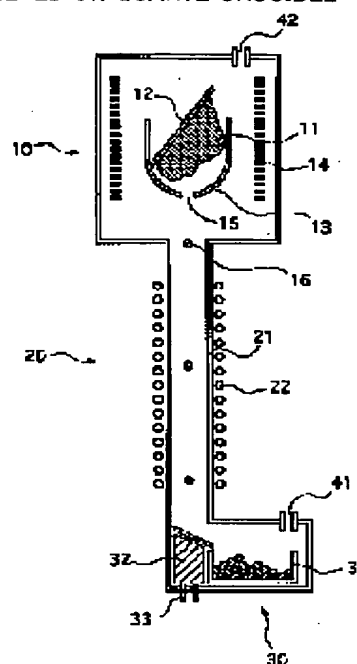
(72)Inventor : ISHIWATARI MASA HARU  
KANDA MINORU  
ITO SUGIO

## (54) RECOVERY OF REMAINING POLYCRYSTAL SILICON FUSED AND ADHERED ON QUARTZ CRUCIBLE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for recovering remaining polycrystal silicon fused and adhered on a quartz crucible after pulling up a silicon single crystal and further to provide an apparatus therefor.

**SOLUTION:** A quartz crucible fragment having remaining polycrystal silicon 11 fused and adhered on a quartz crucible after pulling up a silicon single crystal is inserted to a heat resistant vessel 13, and heated to a temperature of the melting point of the silicon or more and not over the melting point of the quartz under an inert atmosphere. The molten and remaining polycrystal silicon 11 is allowed to drip from a through hole 15 having 2-10 mm diameter formed at the bottom part of the heat resistant vessel 13, and cooled and solidified in the same atmosphere to recover the polycrystal silicon in a granular form.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-273310

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
 C 0 1 B 33/02  
 C 3 0 B 15/00  
 29/06

識別記号

5 0 2

F I

C 0 1 B 33/02  
 C 3 0 B 15/00  
 29/06

E

Z

5 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-78412

(22) 出願日 平成9年(1997)3月28日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 石渡 正治

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 神田 稔

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 伊藤 杉夫

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
 マテリアル株式会社中央研究所内

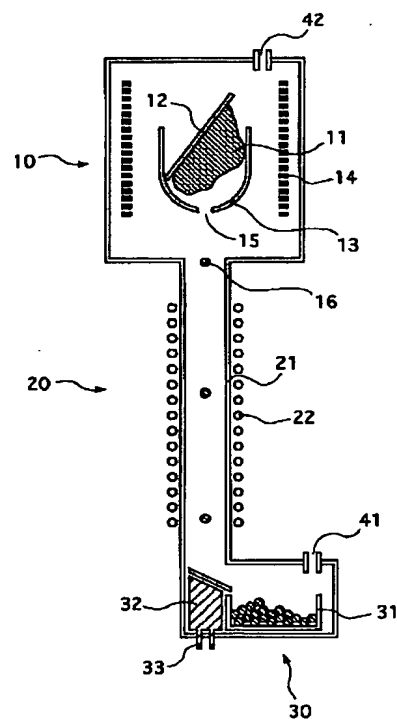
(74) 代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンの回収方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを該ルツボから分離・回収する方法及び装置を提供する。

【解決手段】 シリコン単結晶引上げ後の残留多結晶シリコンが融着した石英ルツボ片を耐熱容器に装入し、不活性ガス雰囲気下、シリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱し、溶融した残留多結晶シリコンを前記耐熱容器の底部に設けた直径2～10mmの通過孔から滴下せしめ、同雰囲気中冷却固化し、多結晶シリコンを粒状にて回収する方法、およびその回収装置。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを、不活性ガス雰囲気下、シリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱して石英ルツボから熔融分離することを特徴とする残留多結晶シリコンの回収方法。

【請求項2】 シリコン単結晶引上げ後の残留多結晶シリコンが融着した石英ルツボ片を耐熱容器に装入し、不活性ガス雰囲気下、シリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱し、熔融した残留多結晶シリコンを前記耐熱容器の底部に設けた直径2～10mmの通過孔から滴下せしめ、同雰囲気中で冷却固化し、多結晶シリコンを粒状にて回収する請求項1に記載の方法。

【請求項3】 シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを回収する装置であって、残留多結晶シリコンの熔融滴下部、滴下される多結晶シリコン液滴の冷却固化部、及び固化した多結晶シリコン粒の回収部が順に縦長に立設されてなり、前記熔融滴下部は残留多結晶シリコンの融着した石英ルツボ片を装入する底部に直径2～10mmの通過孔を有する耐熱容器および該耐熱容器内をシリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱する加熱手段を有し、前記冷却固化部は前記通過孔から滴下する熔融多結晶シリコン液滴を雰囲気ガス中冷却固化する手段を有する装置。

【請求項4】 耐熱容器が石英製耐熱ルツボである請求項3の装置。

【請求項5】 冷却固化部がジャケット型冷却管である請求項3の装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを該ルツボから分離・回収する方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 半導体等に使用されるシリコン単結晶は、石英ルツボ内で多結晶シリコンをその熔融温度（約1420℃）に加熱し、シリコン融液からシリコン単結晶を引上げる方法によって製造されているが、シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボ内には充填した多結晶シリコンの約10%が融着残存する。従来、この残留したシリコン多結晶は、石英ルツボに融着したまま破碎され、一部に鉄鋼還元用に再利用されるものの、そのほとんどはスクラップとして廃棄処分されている。資源の有効活用の観点からも効率の良い回収方法が求められているが、未だ有効な方法は提案されていないのが現状である。

## 【0003】

【発明の解決課題】 本発明は、従来の上記課題を解決するものであって、シリコン単結晶引上げ後、石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを効率よく、しかも簡単に回収し得る方法および装置を提供することを目的とする。

る。

## 【0004】

【課題の解決手段】 すなわち、本発明は、以下の構成からなる残留多結晶シリコンの回収方法と装置に関するものである。

（1）シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを、不活性ガス雰囲気下、シリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱して石英ルツボから熔融分離することを特徴とする残留多結晶シリコンの回収方法。

（2）シリコン単結晶引上げ後の残留多結晶シリコンが融着した石英ルツボ片を耐熱容器に装入し、不活性ガス雰囲気下、シリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱し、熔融した残留多結晶シリコンを前記耐熱容器の底部に設けた直径2～10mmの通過孔から滴下せしめ、同雰囲気中で冷却固化し、多結晶シリコンを粒状にて回収する上記(1)に記載の方法。

【0005】 （3）シリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを回収する装置であって、残留多結晶シリコンの熔融滴下部、滴下される多結晶シリコン液滴の冷却固化部、及び固化した多結晶シリコン粒の回収部が順に縦長に立設されてなり、前記熔融滴下部は残留多結晶シリコンの融着した石英ルツボ片を装入する底部に直径2～10mmの通過孔を有する耐熱容器および該耐熱容器内をシリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱する加熱手段を有し、前記冷却固化部は前記通過孔から滴下する熔融多結晶シリコン液滴を雰囲気ガス中冷却固化する手段を有する装置。

（4）耐熱容器が石英製耐熱ルツボである上記(3)の装置。

（5）冷却固化部がジャケット型冷却管である上記(3)の装置。

【0006】 本発明の方法及び装置は多結晶シリコン(Si)と石英(SiO<sub>2</sub>)との融点の差を利用した多結晶シリコンの分離回収であり、多結晶シリコンを熔融後、滴下冷却し粒状で回収することに特徴を有する。多結晶シリコン(Si)の融点は1410℃であり、石英(SiO<sub>2</sub>)の熔融温度は約1700℃であり、従って1410～1700℃、好ましくは1430～1500℃程度に加熱することにより石英を熔融させずに多結晶シリコンのみを熔融させる。次いで、熔融した多結晶シリコンを滴下法を応用した手法により連続的に粒状として回収する。

【0007】 シリコン単結晶引上げ後の残留多結晶シリコンは、大部分が石英ルツボ底部に溜った状態にある。本発明の回収方法では、その石英ルツボを大まかに砕いて残留多結晶シリコンの融着した石英ルツボ片を得、それを耐熱容器内に装入し、シリコン融点以上であって石英融点以下の温度に加熱し、多結晶シリコンのみを熔融させる。耐熱容器としては、前記温度で溶損しない材質のものであれば使用できるが、回収多結晶シリコンの品

質低下を防ぐために石英製の耐熱ガラスルツボを用いることが好ましい。加熱溶融および以下に示す滴下冷却は多結晶シリコンの酸化を防止するために不活性ガス雰囲気中で行う必要があり、具体的にはヘリウム、ネオン、アルゴン等のガス雰囲気中で行う。

【0008】耐熱容器の底部には通過孔が設けられており、溶融した多結晶シリコンがこの通過孔から冷却固化部に向かって滴下する。石英ルツボの小片が多結晶シリコンの溶融とともに耐熱容器下部に落下することがあるが、石英の比重は溶融多結晶シリコンよりも軽いため、石英小片はシリコン融液上に浮き、耐熱容器の通過孔を通らない。但し、該通過孔の孔径が大きすぎると石英ルツボ小片が溶融シリコンと共に通過し易く回収シリコンの純度を低下させることとなるので、その大きさは直径10mm以下が適当である。また通過孔の直径が小さすぎると溶融シリコンが滴下され難く回収に時間がかかるので直径2mm以上がよい。好ましい通過孔直径としては5～8mmである。通過孔は回収速度の観点から多孔状や網状に形成することが好ましい。

【0009】通過孔下方には冷却固化部が設けられており、該通過孔から滴下したシリコン液滴はこの冷却固化部において雰囲気ガス中を落下しながら冷却固化される。冷却固化部としては管状の部材の周囲を冷媒が流動する構成のものが利用でき、例えばジャケット型冷却管などが好ましい。冷却管の長さは滴下されたシリコン液滴が十分に固化するものであればよく、冷却管内の温度やシリコン液滴の大きさなどを考慮し適宜調整する。冷却が充分でないと、冷却固化部の下方に設けた回収部に至る衝撃によりシリコン粒どうしが接着する虞がある。このような冷却が十分に行えないような場合は、シリコン液滴が落下して最初に衝突する部分に水冷モールド等を設ける。これにより、冷却が不十分なことによるシリコン粒どうしの接着が防げる。

【0010】上記冷却固化部で固化したシリコン液滴は、冷却固化部下方に設けられた回収部において多結晶シリコン粒として回収される。回収シリコンは原料となる融着多結晶シリコンからの純度の低下もほとんどなく、またその粒径は前記通過孔の孔径とほぼ同等で均一である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下、図面に基いて本発明を詳細に説明する。図1は本発明の回収装置の一例を示す断面模式図である。図示するように、本発明の装置は、残留多結晶シリコンの溶融滴下部10、滴下される多結晶シリコン液滴の冷却固化部20、および固化した多結晶シリコン粒の回収部30が純に縦長に立設されてなり、該装置は不活性ガス雰囲気下に置かれている。

【0012】溶融滴下部10は、残留多結晶シリコン11が融着した石英ルツボ片12を装入する耐熱容器13と、該耐熱容器13の外側に配設された加熱手段14を

有する。不活性ガス雰囲気中、耐熱容器13内を加熱手段14により1430～1500℃程度になるように加熱し、多結晶シリコン11のみを溶融させる。耐熱容器13には底部に直径2～10mmの通過孔15が設けられており、加熱手段により溶融した多結晶シリコンは該通過孔15から滴下され、通過孔下方に設けられた冷却固化部20へと導かれる。

【0013】冷却固化部20は、滴下されたシリコン液滴16が冷却されながら通過する管状部材21及び該部材21内部を冷却する手段22からなり、シリコン液滴16は不活性ガス雰囲気中、冷却され固化する。冷却手段22としては、管状部材21の周囲に冷却媒体の流動用隔壁を有するジャケット型冷却管などが好適である。冷却固化された溶融シリコン液滴16は多結晶シリコンの粒子となり、その下方に設けられた回収部30へと導かれる。

【0014】回収部30は回収容器31を有しており、シリコン粒子は回収容器31により回収される。回収の際、シリコン粒子が回収容器31に直接落下するとその衝撃によりシリコン粒子どうしが接着することがある。これは前記冷却固化部20での冷却が充分に行われない場合等に生じるので、冷却管の距離を長くするなどの処置を施す。設置場所の制約で充分な距離がとれない場合には、図示するように冷却管の下端あるいは回収容器31手前に衝突誘導板32を設け、落下してきた多結晶シリコン粒子が前記衝突誘導板32を経由して回収容器に誘導する。衝突誘導板32は、多数のシリコン粒の衝突により熱を持ち易く、例えば板内部を冷却水33などにより冷却することが好ましい。

【0015】本発明装置において、多結晶シリコンが溶融し冷却固化、回収される一連の部位において、不活性ガス雰囲気に保つ必要がある。図示する例では、回収容器近傍に不活性ガス導入口41を設け、耐熱容器近傍にその排出口42を設けて、不活性ガスが回収部30から冷却固化部20、加熱溶融部10へと流れを形成し、それら全てが不活性ガス雰囲気に保てるようになっている。

#### 【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。

#### 【0017】実施例1

図1に示す装置を用いて残留多結晶シリコンの回収試験を行った。すなわち、石英ルツボとして東芝セラミック社製の230Uを用い、シリコン単結晶引上げを行った後、石英ルツボに融着した残留多結晶シリコン（ルツボとシリコンの混在破片）65.0gを、直径7mmの通過孔を底部に有する石英製耐熱ルツボに装入し、アルゴンガス雰囲気下、1450℃で30分間加熱した。前記通過孔より滴下した溶融シリコンは冷却管を冷却されながら落下し、水冷衝突誘導板を介して回収容器に收容された。得られた多結晶シリコンの粒径は2～6mmであった。通過孔の直

径、多結晶シリコン装入量（ルツボ片とシリコンの混在破片の重量からシリコン回収後に残されたルツボ片重量を引いた値）、同回収量、および回収率を表1に示した。また回収された多結晶シリコンの不純物含量をIPC-MSにより測定した。この結果を表2に示す。なお、単結晶シリコン引上げ後の石英ルツボ中の多結晶シリコン残湯の不純物含量を測定した結果を表2に併せて示す。

# 【0018】実施例2、比較例1～2

石英製耐熱ルツボとして、その底面の通過孔の径を表1に示す大きさのものを使用した以外は実施例1と同様に操作をして、回収試験を行った。結果を表1及び表2に併せて示す。

# 【0019】

【表1】

	通過孔直径	Si 装入量	Si 回収量	回収率
実施例1	7.0 mm	49.8 g	49.4 g	99.2 %
〃 2	10.0 mm	46.5 g	46.2 g	99.4 %
比較例1	15.0 mm	51.2 g	51.0 g	99.6 %
〃 2	1.5 mm	48.6 g	2.5 g	5.1 %

# 【0020】

【表2】

	Al	Ti	Fe	Cr	Cu	Mn	Ni
実施例1	75	13	30	9.5	3.4	25	2.1
〃 2	75	14	32	10	4.0	24	25
比較例1	310	75	105	26	17	43	5.0
〃 2	76	15	29	9.8	3.8	25	3.0
残湯分析	78	13	30	9.5	3.4	25	2.1

単位：ppb-wt

【0021】表1及び表2により明らかなように、ルツボ底部の通過孔の直径が15.0mmと大きい場合は（比較例1）、多結晶シリコンの回収率は良好なものの回収された多結晶シリコンには不純物が多く含まれる。また、ルツボ底部の通過孔の直径が1.5mm と小さい場合は（比較例2）、不純物の含量は低いが多結晶シリコンの回収率が悪い。一方、ルツボ底部の通過孔の直径が7.0mm 及び10.0mmであるものを使用した場合には（実施例1、2）、回収率及び不純物含量共に良好な結果を与えることが分かる。

# 【0022】

【発明の効果】本発明によればシリコン単結晶引上げ後の石英ルツボに融着した残留多結晶シリコンを効率よ

く、しかも簡単に回収することができる。また多結晶シリコンは粒状で回収できるため、取扱性、再利用性に優れる。本発明により回収された多結晶シリコンは太陽電池や回収品の純度によってはシリコン単結晶引き上げ用原料として使用することができる。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明装置の一例を示す断面模式図。

# 【符号の説明】

10…加熱溶融部、11…残留多結晶シリコン、12…融着した石英ルツボ片、13…耐熱容器、14…加熱手段、15…通過孔、20…冷却固化部、30…回収部、31…回収容器、32…衝突誘導板、33…冷却水、41…不活性ガス導入口、42…ガス排出口

【図1】

